

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-209122

(43)Date of publication of application : 26.07.1994

(51)Int.CI.

H01L 33/00

H01L 21/205

(21)Application number : 05-106557

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.05.1993

(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI  
MUKAI TAKASHI

(30)Priority

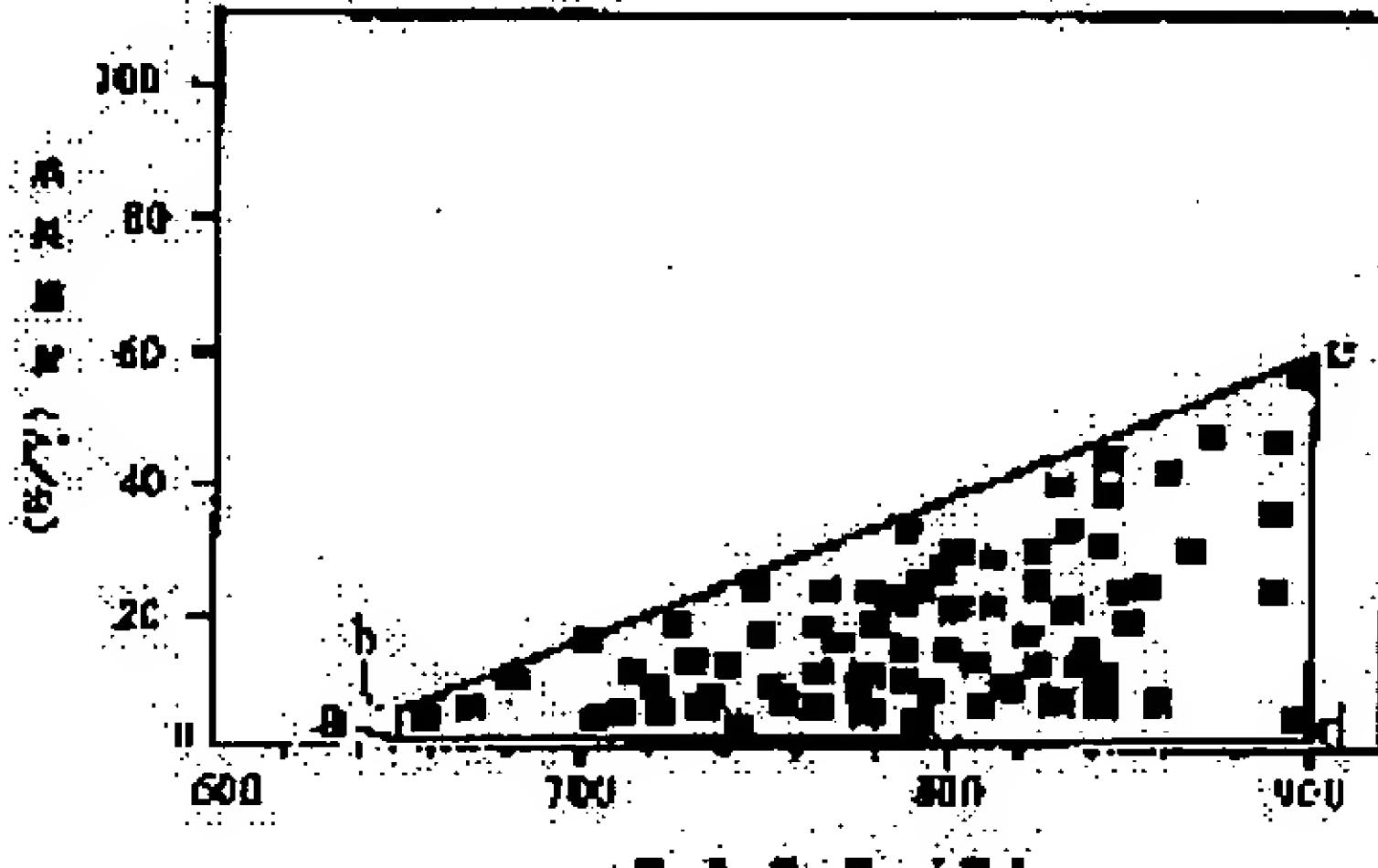
Priority number : 04335557 Priority date : 20.11.1992 Priority country : JP

## (54) INDIUM GALLIUM NITRIDE SEMICONDUCTOR AND GROWING METHOD THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide InGaN having high quality and excellent crystallizability and a growing method thereof in excellent reproducibility.

CONSTITUTION: This indium gallium semiconductor represented by a general formula of  $In\alpha Ga1-\alpha N$  (where  $0 < \alpha < 0.5$ ) is grown by an organic metal vapor deposition process meeting the requirement assuming the growing temperature ( $^{\circ}C$ ) (a) to be on X axis and the growing rate ( $\text{&angst;/min}$ ) (b) to be on Y axis within the region encircled by respective coordinates of a (659, 1), b (650, 5), c (900, 60), d (900, 1) in the annexed figure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2751987

[Date of registration] 27.02.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] an organic-metal vapor growth — general formula  $In_{\alpha}Ga_{1-\alpha}N$  (however, the range of alpha is  $0 < \alpha < 0.5$ )— The condition in the field which having set the X-axis as growth temperature (degree C), and was surrounded by setting a Y-axis as a growth rate (a part for angstrom/) with each coordinate of a (650 1), b (650 5), c (900 60), and d (900 1) of an attached drawing 1 The growth method of the indium-nitride gallium semiconductor characterized by making it grow up on a gallium nitride.

[Claim 2] The aforementioned gallium nitride is the growth method of the indium-nitride gallium semiconductor according to claim 1 characterized by being gallium-nitride aluminum which replaced a part of the gallium with aluminum.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

## [0001]

[Industrial Application] this invention relates to the growth method of the indium-nitride gallium semiconductor used for blue light emitting diode, blue laser diode, etc.

## [0002]

[Description of the Prior Art] Gallium-nitride system compound semiconductors, such as a gallium nitride (GaN), an indium-nitride gallium (InGaN), and gallium-nitride aluminum (GaAIN), attract attention as a practical semiconductor material used for blue diode, blue laser diode, etc., and, as for InGaN, for a certain reason, promising \*\* of the band gap is carried out very much to 2eV - 3.4eV also in it.

[0003] Conventionally, it is called the MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) method below organic-metal vapor-growth. When growing up InGaN by, it was growing up on silicon on sapphire at low temperature with a growth temperature of 500 degrees C - 600 degrees C. That in which the decomposition pressure of InN in InGaN will turn into about 10 or more atmospheric pressure, InGaN will almost decompose into, and the melting point of about 500 degrees C and GaN will be formed for it if it grows up InGaN at the elevated temperature of 600 degrees C or more, since the melting point of InN is about 1000 degrees C is because it becomes only the sediment of the metal of Ga, and the metal of In.

Therefore, when it was going to grow up InGaN conventionally, growth temperature had to be held at low temperature.

[0004] Even if the crystallinity of InGaN which grew under such conditions was very bad, for example, it performed photoluminescence measurement at the room temperature, most luminescence between bands is not seen, but luminescence from a deep level is [only being observed slightly and], and blue luminescence was not observed. And even if it was going to detect the peak of InGaN by the X diffraction, a peak was hardly detected, but the crystallinity of the actual condition was close to the amorphous-like crystal rather than the single crystal.

## [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to realize blue luminescence devices, such as blue light emitting diode and blue laser diode, it is quality and realization of InGaN which has the outstanding crystallinity is desired strongly. However, the actual condition is that report of having succeeded in growth of InGaN is not yet carried out, and the growth method is not learned well, either. Therefore, the place which this invention is made to solve this problem and is made into the purpose offers the method by which the crystal is certainly obtained with sufficient repeatability while it is quality and offering the growth method of InGaN excellent in crystallinity.

## [0006]

[Means for Solving the Problem] as a result of repeating much experiments in growing up InGaN by the MOCVD method, we newly find out that the crystallinity is markedly alike and improves on GaN by making it grow up by the growth temperature and the growth rate of a certain specification within the limits, and came to accomplish this invention

[0007] The growth method of this invention by the MOCVD method Namely, general formula InalphaGa1-alphaN (However, the range of alpha is 0< alpha<0.5.) Are the method of growing up the indium-nitride gallium semiconductor with which it is expressed, and a Y-axis is set as a growth rate (a part for angstrom/) by being set the X-axis as growth temperature (degree C). It is characterized by making it grow up on a gallium nitride the condition in the field surrounded with each coordinate of a (650 1), b (650 5), c (900 60), and d (900 1) of an attached drawing 1.

[0008] In the growth method of this invention, as material gas used for the MOCVD method In the source of a gallium, for example, trimethylgallium (TMG), triethylgallium (TEG), As a source of an indium, organometallic compound gas, such as trimethylindium (TMI) and triethylindium (TEI), Gas, such as ammonia (NH3) and a hydrazine (N2H4), can be preferably used for a nitrogen source, and InGaN can be grown up by injecting these gas toward the substrate mixed and heated with carrier gas. The growth rate of InGaN can be adjusted by controlling the quantity of gas flow of the source of Ga.

[0009] It is necessary to adjust growth temperature to the range of 650 degrees C - 900 degrees C. Although it is possible to grow up InGaN also at low temperature from 650 degrees C, since the crystal of GaN cannot grow easily that it is 600 degrees C or less as described above, though the crystal of InGaN can make it hard to be able to carry out, it is set to bad crystalline InGaN like before. Moreover, it is in the inclination it to become difficult to obtain InGaN which was excellent in crystallinity with sufficient repeatability, at 600 degrees C - 650 degrees C. Since it becomes it easy to decompose InN to be temperature higher than 900 degrees C, it is in the inclination for InGaN to tend to turn into GaN. Growth temperature has the most desirable range of 700 degrees C - 850 degrees C.

[0010] Although there are Si, SiC, etc. in a substrate, sapphire is used in many cases. Moreover, by forming on a substrate the buffer layer which consists of GaXAl1-XN ( $0 < X < 1$ ) at low temperature, the crystallinity of GaN which grows on it can be raised and the GaN buffer layer can raise preferably the crystallinity of the GaN layer which grows on it rather than AlN.

[0011] As for the mole ratio of the indium of the gas of the source of an indium in the material gas supplied during growth, it is desirable to adjust to 1.0 or more still more preferably 0.1 or more preferably to a gallium 1. When there are few mole ratios of an indium than 0.1, it is in the inclination to be hard to obtain the mixed crystal of InGaN, and for crystallinity to become bad. Because, at the growth temperature of 650 degrees C or more, decomposition of InN occurs somewhat and InN stops being able to enter easily during a GaN crystal. Therefore, by supplying many indiums rather than a part for the

decomposition probably, many InN(s) can be put in by under the crystal of GaN.

[0012] Thus, above 650 degrees C, it is very easy to decompose InN, and since GaN has the property which is hard to decompose, the growth rate of InGaN is governed by the growth rate of GaN. That is, a growth rate can be freely adjusted by adjusting the quantity of gas flow of the source of a gallium as mentioned above.

[0013] Moreover, alpha value made into the purpose of InalphaGa1-alphaN can be suitably changed by changing the mole ratio to a gallium and growth temperature of indium gas. For example, what is necessary is to make it grow up at the low temperature around how to make [many] In, then 650 degrees C, or just to make it grow up at the elevated temperature around 900 degrees C that what is necessary is just to make [many] the mole ratio of In to material gas, if it is going to make [many] Ga on the other hand. The mole ratio of indium gas can obtain InalphaGa1-alphaN which makes alpha value less than 0.5, when it is more desirable to make [many / that it grows up at an elevated temperature / so] it, for example, a gallium supplies an indium about 10 to 50 times at the growth temperature around 900 degrees C.

[0014] Furthermore, when InalphaGa1-alphaN which alpha value from which InalphaGa1-alphaN excellent in crystallinity is obtained has in the range of 0 < X < 0.5, and makes alpha value 0.5 or more was made into the light emitting device of luminescence devices, such as light emitting diode, the luminescence wavelength was in the yellow field, and since it was not what can be used as blue, alpha value made less than 0.5 the reason for limitation.

[0015] It can suppress InN in InGaN decomposing and going away out of a crystal lattice by using nitrogen preferably as carrier gas of these material gas further again.

[0016]

[Function] Although the InGaN layer was grown up on silicon on sapphire in the former, for a certain reason, about 15% or more of lattice constant irregular \*\* is considered that the crystallinity of the obtained crystal becomes bad by sapphire and InGaN. On the other hand, in this invention, since the lattice constant non-\*\* can be made small with 5% or less by making it grow up on a GaN layer, InGaN excellent in crystallinity can be formed. In the growth method of this invention, a part of Ga of this GaN layer may be replaced with aluminum, and p type impurities, such as n type impurities, such as Si and germanium, and Zn, Mg, Cd, may be doped, and it is technical within the limits.

[0017] Drawing 1 is drawing which plotted only that from which the luminescence peak between the bands of InGaN as shown in drawing 2 -a was acquired as a result of irradiating helium-Cd laser at a room temperature at the InGaN layer which the InGaN layer was grown up and was further grown up by much growth temperature and the growth rate on the GaN layer and performing the photoluminescence measurement by the MOCVD method, after carrying out the laminating of a GaN buffer layer and the GaN layer to order on silicon on sapphire. Moreover, the range of the growth temperature of the claim 1 of this application and a growth rate is also shown simultaneously. In addition, drawing 2 - It can be considered that that from which sharp luminescence between bands of InGaN is obtained as shown in (A) is excellent in the crystallinity of the InGaN.

[0018] Drawing 2 is drawing comparing and showing the spectrum of photoluminescence measurement with that (A) into which In0.15Ga0.86N was grown up by part for 20A of growth rates, and the thing (B) grown up by part for 60A of growth rates in the growth temperature of 805 degrees C on a GaN layer. In this drawing, the luminescence intensity of a vertical axis is an arbitrary unit, and the luminescence intensity of the spectrum of (B) is expanded by 6 times, and shows the actual measurement. That is, one sixth of the luminescence intensity of (B) becomes the same as that of the scale of the vertical axis of (A).

[0019] To luminescence between bands of In0.15Ga0.86N strong near 406nm in (A) being seen as shown in this drawing, in (B), intensity is weak and, moreover, luminescence from a deep level is strong. That is, when it is shown that the direction of (A) is overwhelmingly excellent in crystallinity as compared with (B) and the peak near 406nm is seen, as compared with (B), luminescence intensity of (A) is about 35 times large.

[0020] Thus, the outstanding crystallinity is realizable by growing up InGaN on GaN on condition that within the limits which connects a part for range of 650 degrees C shown in drawing 1, i.e., growth temperature of a points, 1A part [for /] and growth temperature of 650 degrees C of b points, 5A part [for /] and growth temperature of 900 degrees C of c points, and 60A part [for /], growth temperature [of d points] and 1A of growth rates. [of growth rates] [of growth rates] Furthermore, the range surrounded at the growth temperature of 700-850 degrees C with many plots as a desirable range can be recommended.

[0021]

[Example] Hereafter, the growth method of this invention is explained in full detail in the example based on a drawing. Drawing 3 is the outline cross section showing the composition of the principal part of the MOCVD system used for the growth method of this invention, and shows the structure of the reaction section, and the gas schematic diagram which leads to the reaction section. The reaction container by which 1 was connected with a vacuum pump and the exhaust, the susceptor in which 2 lays a substrate, 4 rotates [the heater at which 3 heats a susceptor, and ] a susceptor, and the control axis which carries out vertical movement, the quartz nozzle to which 5 supplies material gas aslant or horizontally toward a substrate, and 6 by supplying inert gas perpendicularly toward a substrate A conical quartz tube with the operation which material gas is pressed to a substrate side and contacts material gas to a substrate, and 7 are substrates. The organometallic compound sources, such as TMG and TMI, are evaporated by the bubbling gas of a minute amount, and are supplied in a reaction container by the carrier gas which is main gas. In addition, although not illustrated especially, the flow rate of each material gas and carrier gas is controlled by the mass-flow controller (MFC) installed in each gas line.

[0022] [Example 1] The silicon on sapphire 7 oft en washed first is set to a susceptor 2, and the inside of a reaction container is enough replaced from hydrogen.

[0023] Next, passing hydrogen from the quartz nozzle 5, at a heater 3, temperature is raised to 1050 degrees C, and is held for 20 minutes, and silicon on sapphire 7 is cleaned.

[0024] Then, temperature is lowered to 510 degrees C, a part for ammonia (NH<sub>3</sub>) 4 l./and TMG are held for 1 minute from the quartz nozzle 5 as 27xten - six-mol a part for /and carrier gas, passing hydrogen by part for 2l./, and about 200A grows a GaN buffer layer. In the meantime, from the conical quartz tube 7, pouring 10l. a part for /and nitrogen for hydrogen is continued by part for 10l./, and a susceptor 2 is rotated slowly.

[0025] Only TMG is stopped after buffer-layer growth and temperature is raised to 1020 degrees C. If temperature

becomes 1020 degrees C, similarly will pass TMG by part for 60x10<sup>-6</sup>mol by making hydrogen into carrier gas, it will be made to grow up for 30 minutes, and about 2 micrometers of GaN layers will be grown up.

[0026] Make temperature into 805 degrees C after GaN layer growth, and carrier gas is changed to nitrogen, nitrogen — 2L, a part for / and TMG, passing 2x10<sup>-6</sup>mol a part for / and TMI by part for 20x10<sup>-6</sup>mol/, and passing a silane (SiH4) for ammonia by part for 1x10<sup>-9</sup>mol as a part for 4L/, and a typical impurity gas Th Si dope InGaN is grown up for 60 minutes by part for growth-rate 20 ONGU storm/. In addition, the gas supplied from the conical quartz tube 7 is also used only as nitrogen, and passing it by part for 20L/in the meantime is continued.

[0027] The wafer was picked out from the reaction container after growth, and when 10mW helium-Cd laser was irradiated and photoluminescence measurement was performed in the InGaN layer at the room temperature, luminescence between bands with In0.15Ga0.85N strong [ 406nm of peak wavelengths ] was shown.

[0028] Only TMG is stopped after buffer-layer growth of the [example 2] example 1, and temperature is raised to 1020 degrees C. If temperature becomes 1020 degrees C, similarly, by making hydrogen into carrier gas, will pass TMG by part for 54x10<sup>-6</sup>mol/, will pass TMA by part for 6x10<sup>-6</sup>mol/, and make it grow up for 30 minutes, and 2-micrometer Ga0.9aluminum0.1N layer is grown up, and also the Si dope InGaN is grown up on Ga0.9aluminum0.1N layer like an example 1. When photoluminescence measurement of the obtained InGaN layer was performed after growth, similarly luminescence between bands with In0.15Ga0.85N strong [ 406nm of peak wavelengths ] was shown.

[0029] In case the [example of comparison] GaN layer growth back InGaN is grown up, increase the flow rate of TMG 3 times and the Si dope InGaN is grown up for 20 minutes by part for growth temperature [ of 805 degrees C ], and 60A/of growth rates, and also InGaN is grown up like an example 1. When photoluminescence measurement of this InGaN was performed, feeble luminescence between bands was shown near 430nm, and luminescence [ broadcloth deep level / near 550nm ] was dominant in it. It turns out that the crystallinity of InGaN which grew from this is very bad.

[0030] When the X-ray rocking curve of InGaN which grew in order to confirm this was measured, there is the about about one half-value width, and a peak position is located in the place of GaN, and that InGaN has become amorphous [-like] made the crystal clear.

[0031]

[Effect of the Invention] Conventionally, the semiconductor material put in practical use in the light emitting diode which has luminescence wavelength in a blue field has only SiC, and other materials have not yet reached a practical use region. Moreover, the blue laser diode which emits light at a room temperature is not yet reported.

[0032] However, according to the growth method of this invention, In<sub>alpha</sub>Ga<sub>1-alpha</sub>N excellent in the crystallinity which sets a general formula alpha to 0<alpha<0.5 can be grown up certainly, and InGaN which makes alpha the aforementioned range has the luminescence wavelength in a blue field. Therefore, by using the method of this invention, the semiconductor device using the gallium-nitride system compound semiconductor is made to terrorism structure to double, the high blue light emitting diode of luminous efficiency and blue laser diode become realizable, and the utility value on the industry is very large.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] Drawing showing the range of the growth temperature concerning the claim 1 of this invention, and a growth rate.

[Drawing 2] Drawing comparing and showing the spectrum of photoluminescence measurement with InGaN by one example of this invention, and InGaN of this invention depended out of range.

[Drawing 3] The outline cross section showing the composition of the principal part of the MOCVD system used for one example of this invention.

**[Description of Notations]**

- 1 ..... Reaction container 2 ..... Susceptor
- 3 ..... Heater 4 ..... Control axis
- 5 ..... Quartz nozzle 6 ..... Conical quartz tube
- 7 ..... Substrate

---

**[Translation done.]**

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

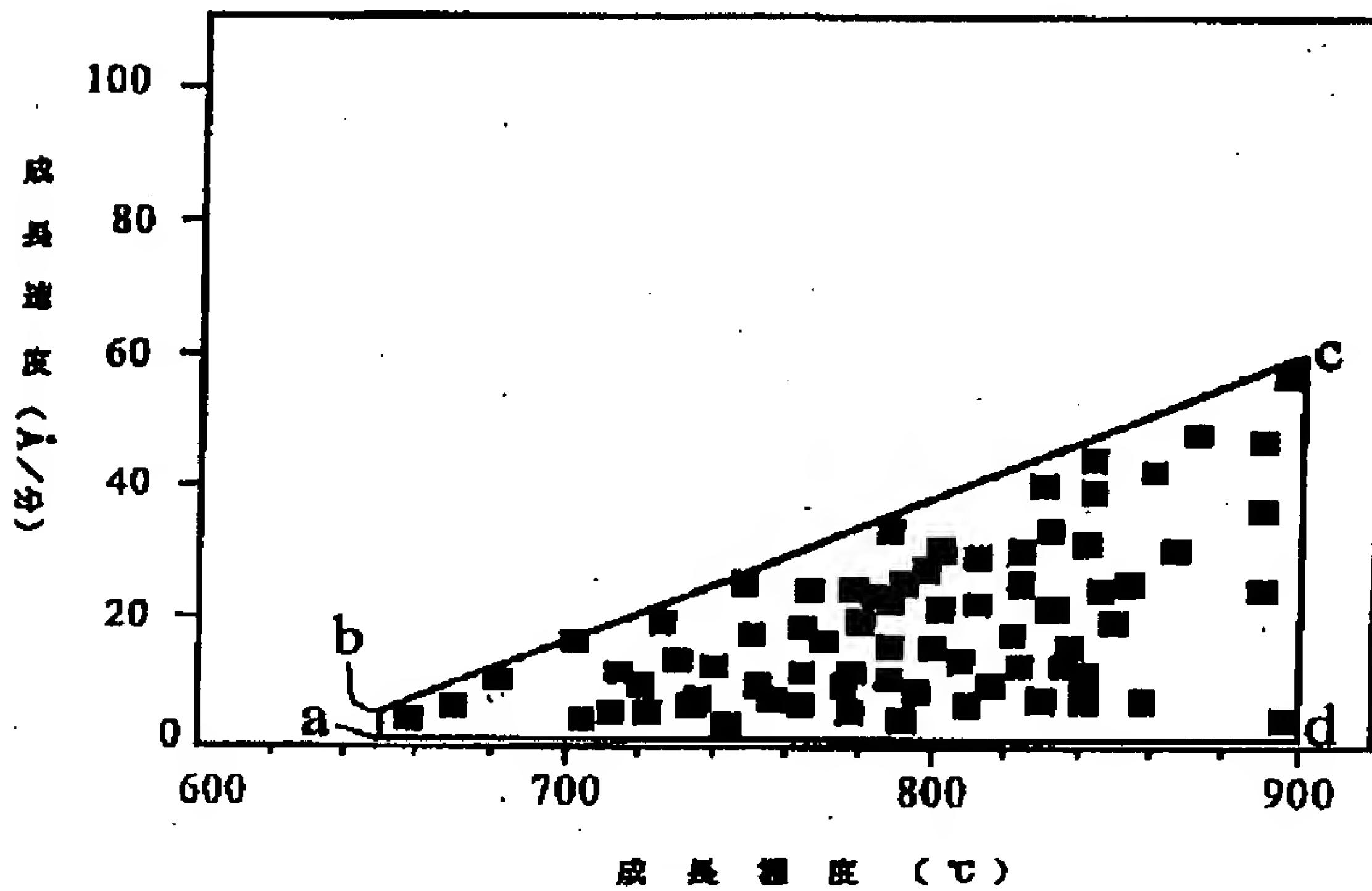
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

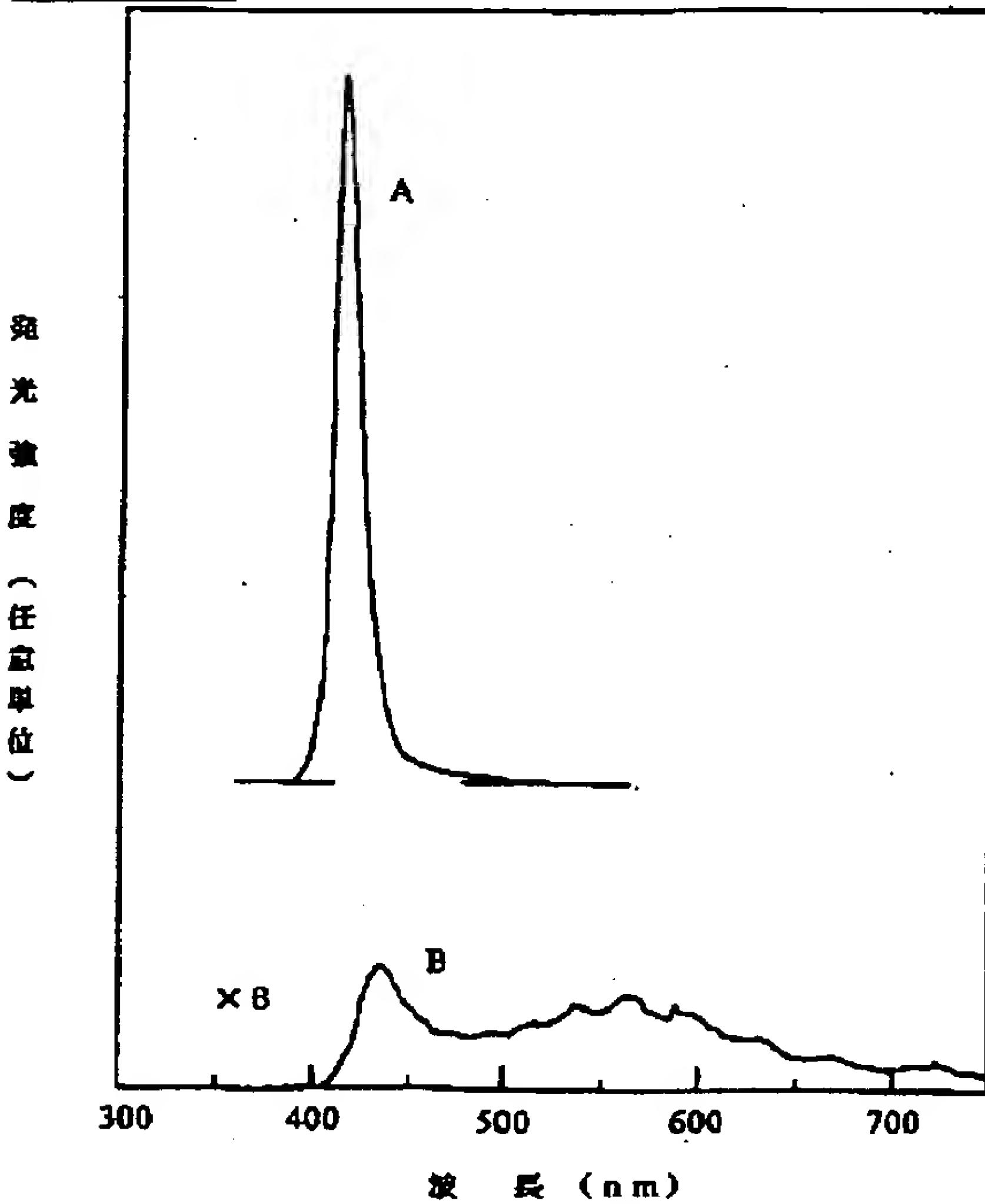
DRAWINGS

---

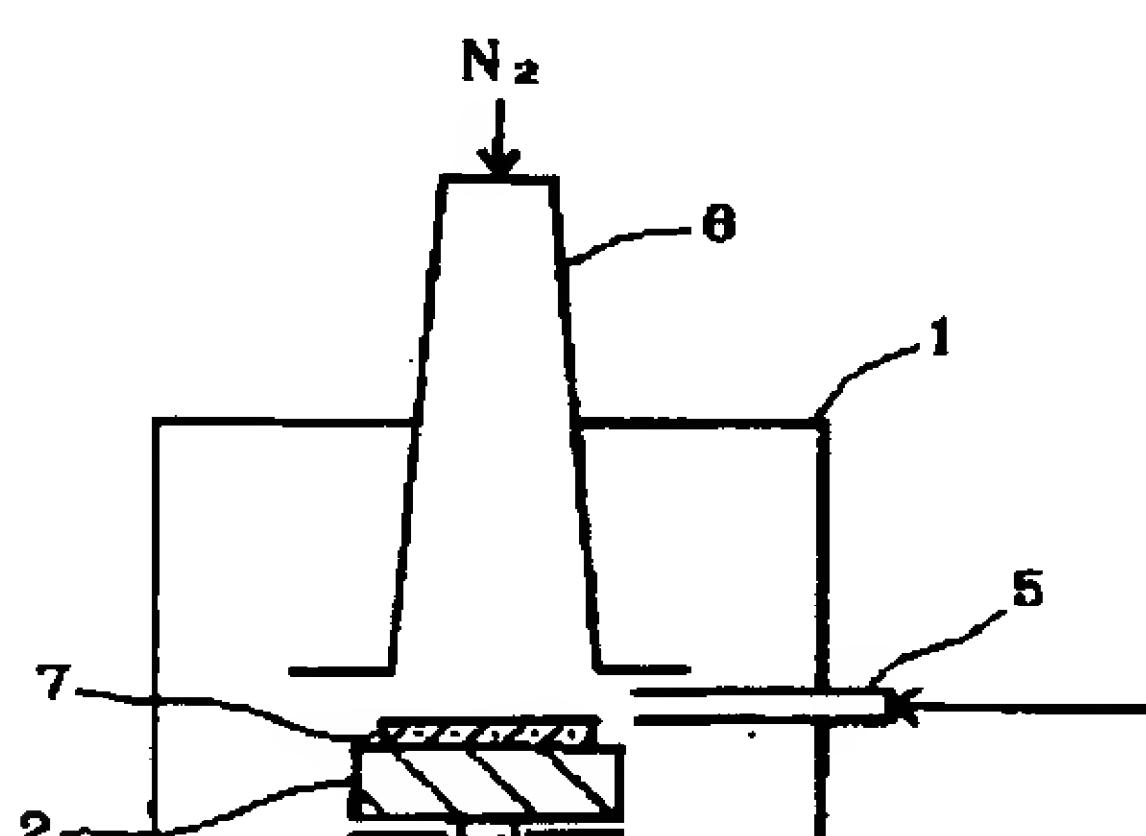
## [Drawing 1]

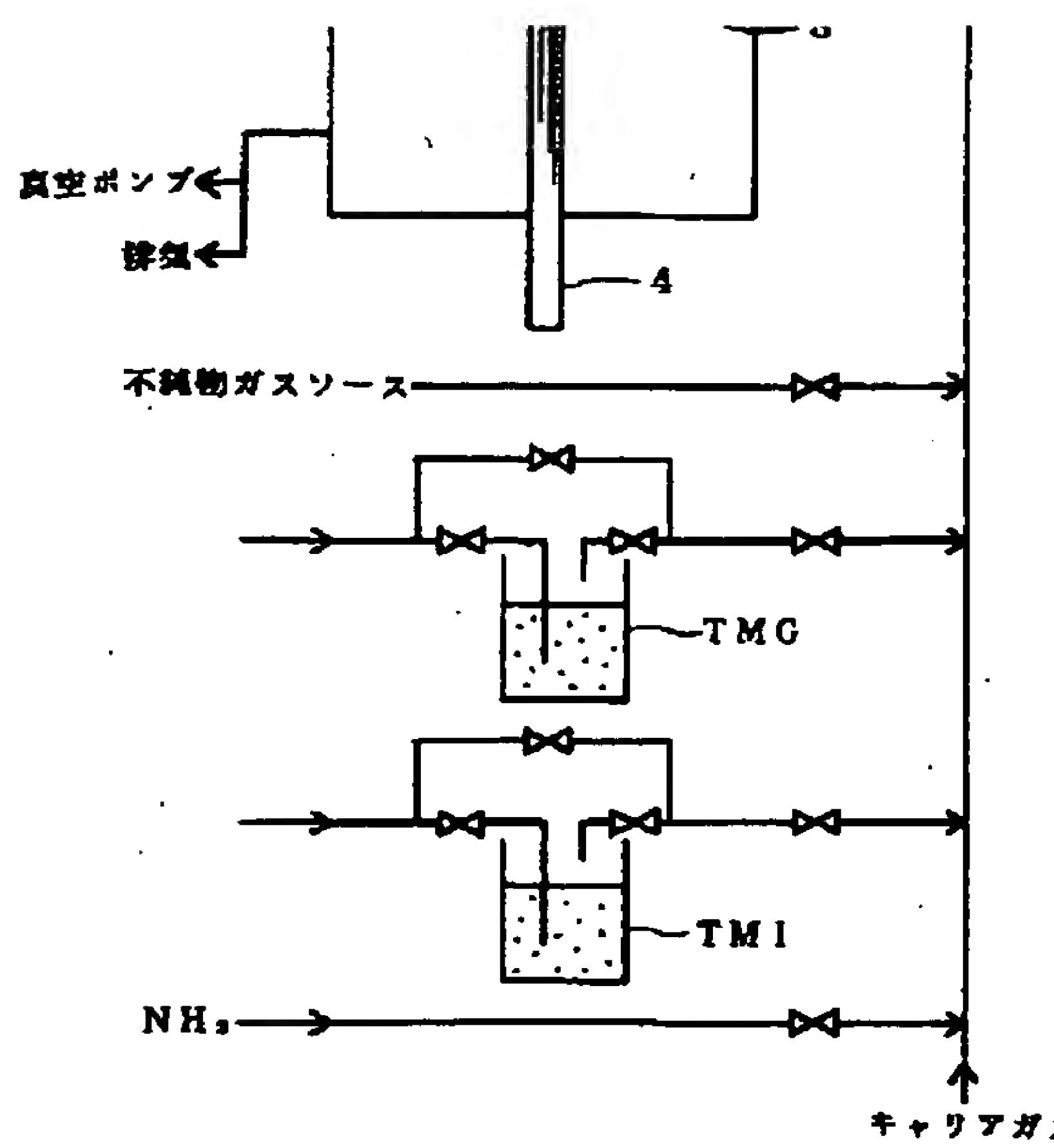


## [Drawing 2]



## [Drawing 3]





[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-209122

(43) 公開日 平成6年(1994)7月26日

(51) Int. C1.<sup>5</sup>

H 0 1 L 33/00  
21/205

識別記号

厅内整理番号  
A 7376-4 M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-106557

(22) 出願日 平成5年(1993)5月7日

(31) 優先権主張番号 特願平4-335557

(32) 優先日 平4(1992)11月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化  
学工業株式会社内

(72) 発明者 向井 孝志

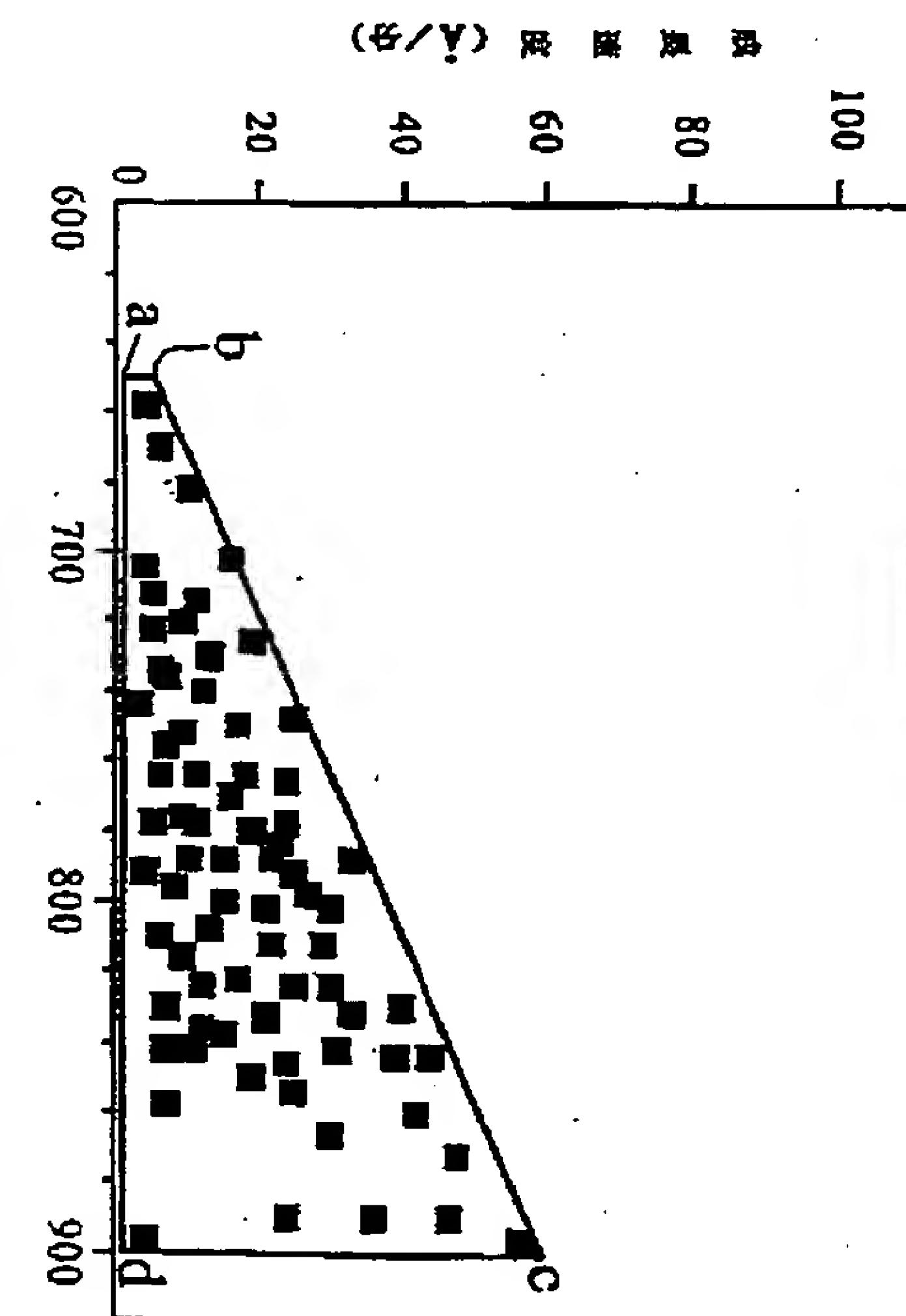
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化  
学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】窒化インジウムガリウム半導体の成長方法

(57) 【要約】

【目的】 高品質で結晶性に優れた InGaN を再現性  
良く得る成長方法を提供する。

【構成】 有機金属気相成長法により、一般式  $In_{\alpha}G_{1-\alpha}N$  (但し、 $\alpha$  は  $0 < \alpha < 0.5$  の範囲である。) で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させる方法であって、成長温度 (°C) を X 軸、成長速度 (オン グストローム/分) を Y 軸として、添付図 1 の a (650, 1)、b (650, 5)、c (900, 60)、d (900, 1) の各座標で囲まれた領域内の条件で、窒化ガリウムの上に成長させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属気相成長法により、一般式  $In_{\alpha}Ga_{1-\alpha}N$  (但し、 $\alpha$ は $0 < \alpha < 0.5$ の範囲である。) で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させる方法であって、成長温度(℃)をX軸、成長速度(オングストローム/分)をY軸として、添付図1のa(650, 1)、b(650, 5)、c(900, 60)、d(900, 1)の各座標で囲まれた領域内の条件で、窒化ガリウムの上に成長させることを特徴とする窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項2】 前記窒化ガリウムはそのガリウムの一部をアルミニウムで置換した窒化ガリウムアルミニウムであることを特徴とする請求項1に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される窒化インジウムガリウム半導体の成長方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 青色ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウムガリウム(InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム(GaAlN)等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されており、その中でも InGaN はバンドギャップが 2 eV ~ 3.4 eV まであるため非常に有望視されている。

【0003】 従来、有機金属気相成長法(以下、MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法という。)により InGaN を成長させる場合、成長温度 500°C ~ 600°C の低温で、サファイア基板上に成長されていた。なぜなら、InN の融点はおよそ 500°C、GaN の融点はおよそ 1000°C であるため、600°C 以上の高温で InGaN を成長させると、InGaN 中の InN の分解圧がおよそ 10 気圧以上となり、InGaN がほとんど分解してしまい、形成されるものは Ga のメタルと In のメタルの堆積物のみとなってしまうからである。従って、従来 InGaN を成長させようとする場合は成長温度を低温に保持しなければならなかった。

【0004】 このような条件の下で成長された InGaN の結晶性は非常に悪く、例えば室温でフォトルミネッセンス測定を行っても、バンド間発光はほとんど見られず、深い準位からの発光がわずかに観測されるのみであり、青色発光が観測されたことはなかった。しかも、X 線回折で InGaN のピークを検出しようとしてもほとんどピークは検出されず、その結晶性は、単結晶というよりも、アモルファス状結晶に近いのが実状であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 青色発光ダイオード、

青色レーザーダイオード等の青色発光デバイスを実現するためには、高品質で、かつ優れた結晶性を有する InGaN の実現が強く望まれている。しかしながら InGaN の成長に成功したという報告は未だされておらず、その成長方法もよく知られていないのが実状である。よって、本発明はこの問題を解決するべくなされたものであり、その目的とするところは、高品質で結晶性に優れた InGaN の成長方法を提供すると共に、再現性良く確実にその結晶が得られる方法を提供するものである。

## 10 【0006】

【課題を解決するための手段】 我々は、InGaN を MOCVD 法で成長するにあたり、数々の実験を繰り返した結果、GaN の上に、ある特定の範囲内の成長温度と成長速度で成長させることにより、その結晶性が格段に向上することを新たに見いだし本発明を成すに至った。

【0007】 即ち、本発明の成長方法は、MOCVD 法により、一般式  $In_{\alpha}Ga_{1-\alpha}N$  (但し、 $\alpha$ は $0 < \alpha < 0.5$ の範囲である。) で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させる方法であって、成長温度(℃)を X 軸、成長速度(オングストローム/分)を Y 軸として、添付図1の a(650, 1)、b(650, 5)、c(900, 60)、d(900, 1)の各座標で囲まれた領域内の条件で、窒化ガリウムの上に成長させることを特徴とする。

【0008】 本発明の成長方法において、MOCVD 法に用いる原料ガスとして、例えはガリウム源にはトリメチルガリウム(TMГ)、トリエチルガリウム(TEГ)、インジウム源としてトリメチルインジウム(TMI)、トリエチルインジウム(TEI)等の有機金属化合物ガス、窒素源にはアンモニア(NH<sub>3</sub>)、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)等のガスを好ましく用いることができ、これらのガスをキャリアガスと共に混合し、加熱された基板に向かって噴射することにより InGaN を成長させることができる。InGaN の成長速度は Ga 源のガス流量を制御することにより調整することができる。

【0009】 成長温度は 650°C ~ 900°C の範囲に調整する必要がある。650°C より低い温度でも InGaN を成長させることは可能であるが、前記したように 600°C 以下であると、GaN の結晶が成長しにくいため、InGaN の結晶ができにくく、できたとしても従来のように結晶性の悪い InGaN となる。また 600°C ~ 650°C では再現性よく結晶性に優れた InGaN を得ることが困難となる傾向にある。900°C より高い温度であると InN が分解しやすくなるため、InGaN が GaN になりやすい傾向にある。成長温度は 700°C ~ 850°C の範囲が最も好ましい。

【0010】 基板には Si、SiC 等もあるが、サファイアが用いられることが多い。また、基板の上に低温で Ga<sub>X</sub>Al<sub>1-X</sub>N ( $0 \leq X \leq 1$ ) よりなるバッファ層を形成することにより、その上に成長する GaN の結晶性を

向上させることができ、好ましくはAlNよりも、GaNバッファ層の方が、その上に成長するGaN層の結晶性を向上させることができる。

【0011】成長中に供給する原料ガス中のインジウム源のガスのインジウムのモル比は、ガリウム1に対し、好ましく0.1以上、さらに好ましくは1.0以上に調整することが望ましい。インジウムのモル比が0.1より少ないと、InGaNの混晶が得にくく、また結晶性が悪くなる傾向にある。なぜなら、成長温度650°C以上では、多少なりともInNの分解が発生しInNがGaN結晶中に入りにくくなる。そのため好ましくその分解分よりもインジウムを多く供給することによって、InNをGaNの結晶中により多く入れることができる。

【0012】このように650°C以上ではInNが非常に分解しやすく、GaNは分解しにくい性質を有しているため、InGaNの成長速度はGaNの成長速度に支配される。つまり、前記のようにガリウム源のガス流量を調整することによって成長速度を自由に調整することができる。

【0013】また、 $In_xGa_{1-x}N$ の目的とする $\alpha$ 値は、インジウムガスのガリウムに対するモル比、および成長温度を変えることにより適宜変更できる。例えばInを多くしようとすれば650°C前後の低温で成長させるか、または原料ガスのInのモル比を多くすればよい、一方Gaを多くしようとすれば900°C前後の高温で成長させればよい。インジウムガスのモル比は高温で成長するほど多くする方が好ましく、例えば、900°C前後の成長温度では、インジウムをガリウムの10~50倍程度供給することにより、 $\alpha$ 値を0.5未満とする $In_xGa_{1-x}N$ を得ることができる。

【0014】さらに、結晶性に優れた $In_xGa_{1-x}N$ が得られる $\alpha$ 値は $0 < x < 0.5$ の範囲にあり、また $\alpha$ 値を0.5以上とする $In_xGa_{1-x}N$ を発光ダイオード等の発光デバイスの発光素子とした場合、その発光波長は黄色の領域にあり、青色として使用し得るものではないため、 $\alpha$ 値は0.5未満を限定理由とした。

【0015】さらにまた、これらの原料ガスのキャリアガスとして、好ましく窒素を使用することにより、InGaN中のInNが分解して結晶格子中から出していくのを抑制することができる。

#### 【0016】

【作用】従来ではサファイア基板の上にInGaN層を成長させていたが、サファイアとInGaNとでは格子定数不整がおよそ15%以上もあるため、得られた結晶の結晶性が悪くなると考えられる。一方、本発明ではGaN層の上に成長させることにより、その格子定数不整を5%以下と小さくすることができるため、結晶性に優れたInGaNを形成することができる。本発明の成長方法において、このGaN層のGaの一部をAlで置換してもよく、またSi、Ge等のn型不純物、Zn、M

g、Cd等のp型不純物をドープしてもよく、技術範囲内である。

【0017】図1は、MOCVD法により、サファイア基板上にGaNバッファ層とGaN層とを順に積層した後、さらにそのGaN層の上に数々の成長温度、成長速度でInGaN層を成長させ、成長させたInGaN層に室温でHe-Cdレーザーを照射し、そのフォトルミネッセンス測定を行った結果、図2-aに示すようなInGaNのバンド間の発光ピークが得られたものだけをプロットした図である。また、同時に本願の請求項1の成長温度および成長速度の範囲も示している。なお、図2-a(A)に示すようにInGaNのシャープなバンド間発光が得られているものは、そのInGaNの結晶性が優れていると見なすことができる。

【0018】図2は、GaN層の上に、成長温度805°Cにおいて、In0.15Ga0.86Nを成長速度20オングストローム/分で成長させたもの(A)と、成長速度60オングストローム/分で成長させたもの(B)とのフォトルミネッセンス測定のスペクトルを比較して示す図である。この図において、縦軸の発光強度は任意単位であり、(B)のスペクトルの発光強度は実測値を6倍に拡大して示している。つまり、(B)の発光強度の1/6が、(A)の縦軸のスケールと同一となる。

【0019】この図に示すように(A)では406nm付近に強いIn0.15Ga0.86Nのバンド間発光が見られるのに対し、(B)では強度が弱く、しかも深い準位からの発光が強くなっている。即ち、(A)の方が(B)に比して圧倒的に結晶性が優れていることを示し、406nm付近のピークを見ると(A)は(B)に比しておよそ35倍も発光強度が大きい。

【0020】このように図1に示す範囲、つまりa点の成長温度650°C、成長速度1オングストローム/分と、b点の成長温度650°C、成長速度5オングストローム/分と、c点の成長温度900°C、成長速度60オングストローム/分と、d点の成長温度900°C、成長速度1オングストローム/分とを結ぶ範囲内の条件で、InGaNをGaNの上に成長させることにより、優れた結晶性を実現できる。さらに、好ましい範囲としてプロット数の多い成長温度700~850°Cで囲まれる範囲を推奨できる。

#### 【0021】

【実施例】以下、図面を元に実施例で本発明の成長方法を詳説する。図3は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基

板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板である。TMG、TMI等の有機金属化合物ソースは微量のバブリングガスによって気化され、メインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。なお、特に図示していないが、各原料ガス、キャリアガスの流量は、各ガスラインに設置されたマスフローコントローラ(MFC)によって制御されている。

【0022】[実施例1]まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を水素で十分置換する。

【0023】次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0024】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア(NH<sub>3</sub>)4リットル/分と、TMGを $27 \times 10^{-6}$ モル/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分とで流しながら、1分間保持してGaNバッファー層を約200オングストローム成長する。この間、コニカル石英チューブ7からは水素を10リットル/分と、窒素を10リットル/分とで流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。

【0025】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1020℃まで上昇させる。温度が1020℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを $60 \times 10^{-6}$ モル/分で流して30分間成長させ、GaN層を約2μm成長させる。

【0026】GaN層成長後、温度を805℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、TMGを $2 \times 10^{-6}$ モル/分、TMIを $20 \times 10^{-6}$ モル/分、アンモニアを4リットル/分、およびn型不純物ガスとしてシラン(SiH<sub>4</sub>)を $1 \times 10^{-9}$ モル/分で流しながら、SiドープInGaNを成長速度20オングストローム/分で60分間成長させる。なお、この間、コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素のみとし、20リットル/分で流し続ける。

【0027】成長後、反応容器からウエハーを取り出し、InGaN層に10mWのHe-Cdレーザーを照射して室温でフォトルミネッセンス測定を行うと、ピーク波長406nmにIn0.15Ga0.85Nの強いバンド間発光を示した。

【0028】[実施例2]実施例1のバッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1020℃まで上昇させる。温度が1020℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを $54 \times 10^{-6}$ モル/分、TMAを $6 \times 10^{-6}$ モル/分で流して30分間成長させ、GaN0.9Al0.1N層を2μm成長させる他は実施例1と同様に

してSiドープInGaNを、GaN0.9Al0.1N層の上に成長させる。成長後、得られたInGaN層のフォトルミネッセンス測定を行うと、同じくピーク波長406nmにIn0.15Ga0.85Nの強いバンド間発光を示した。

【0029】[比較例]GaN層成長後InGaNを成長させる際、TMGの流量を3倍にして、SiドープInGaNを成長温度805℃、成長速度60オングストローム/分で20分間成長させる他は実施例1と同様に

して、InGaNを成長させる。このInGaNのフォトルミネッセンス測定を行ったところ、430nm付近に微弱なバンド間発光を示し、550nm付近の深い準位のプロードな発光が支配的であった。これより成長されたInGaNの結晶性は非常に悪いことがわかった。

【0030】このことを確かめるために成長したInGaNのX線ロッキングカーブを測定したところ、その半値幅は約1度近くあり、またピーク位置はGaNの所にあり、結晶はInGaNがアモルファス状になっていることが判明した。

### 【0031】

【発明の効果】従来、発光波長が青色領域にある発光ダイオードで実用化されている半導体材料はSiCしかなく、他の材料は未だ実用域には至っていない。また室温で発光する青色レーザーダイオードはいまだに報告されていない。

【0032】しかしながら、本発明の成長方法によると、一般式 $\alpha$ を $0 < \alpha < 0.5$ とする結晶性に優れたIn $\alpha$ Ga $1-\alpha$ Nを確実に成長させることができ、 $\alpha$ を前記範囲とするInGaNはその発光波長が青色領域にある。そのため、本発明の方法を用いることにより、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した半導体デバイスをダブルヘテロ構造にでき、発光効率の高い青色発光ダイオードや、青色レーザーダイオードが実現可能となり、その産業上の利用価値は非常に大きい。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の請求項1に係る成長温度と成長速度の範囲を示す図。

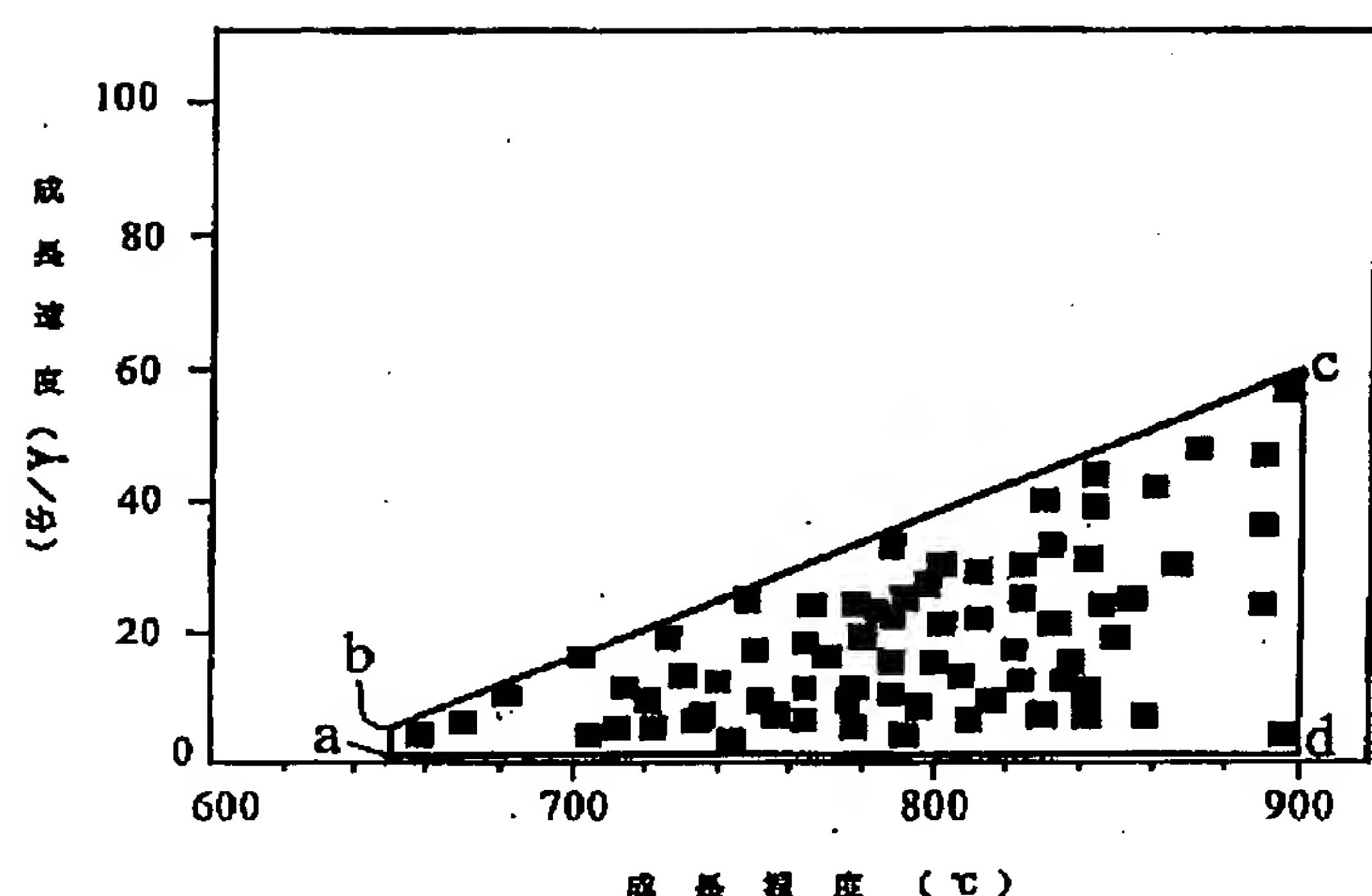
【図2】本発明の一実施例によるInGaNと、本発明の範囲外によるInGaNとのフォトルミネッセンス測定のスペクトルを比較して示す図。

【図3】本発明の一実施例に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

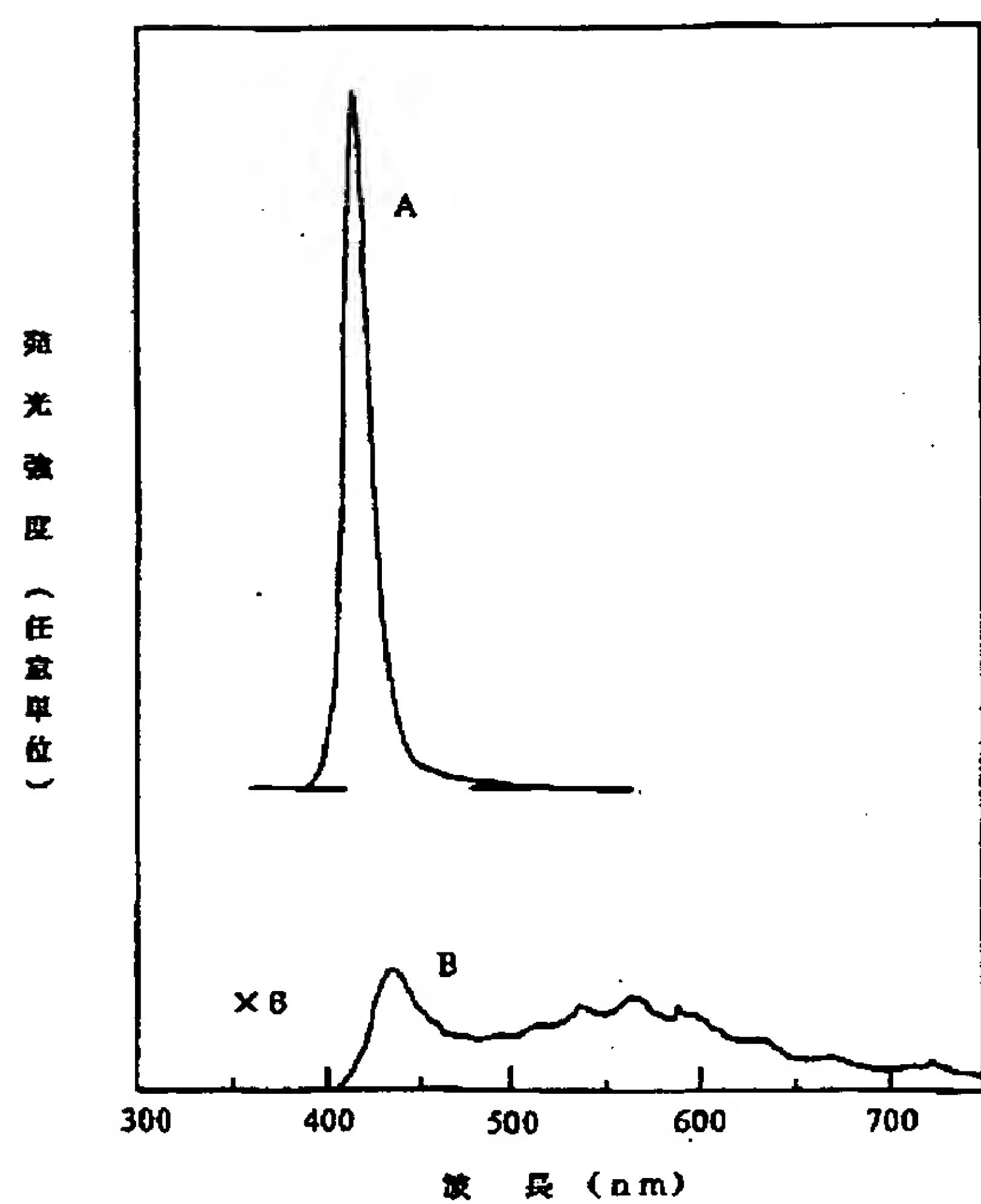
### 【符号の説明】

1	………反応容器	2	………サセプター
3	………ヒーター	4	………制御軸
5	………石英ノズル	6	………コニカル石英チューブ
7	………基板		

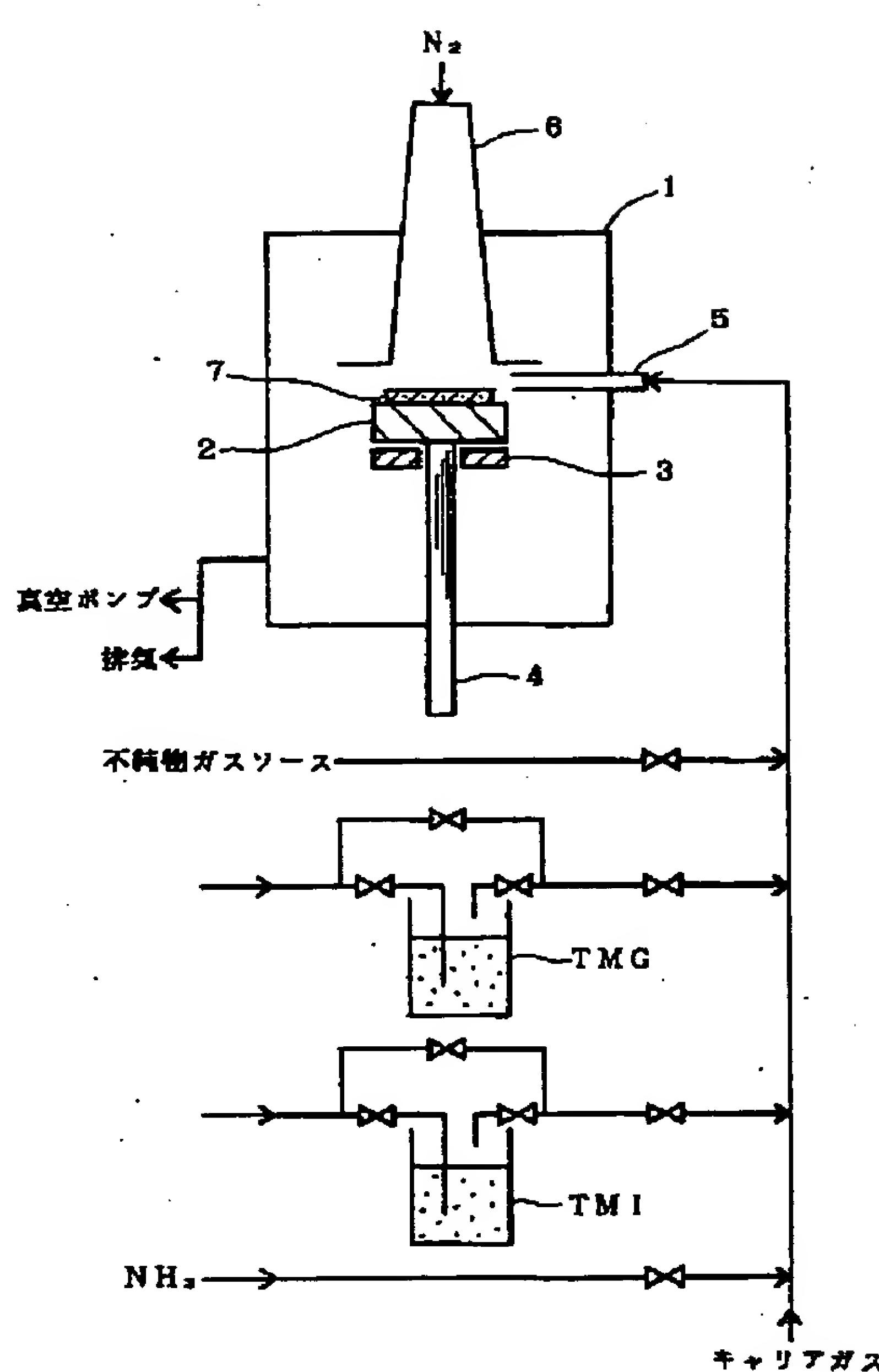
【図 1】



【図 2】



【図 3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)